

要約

論文題目：

Ca-Fe 系層状複水酸化物のリン酸イオン反応特性と肥料利用を目指した吸着材への展開

申請者：辻秀之

あらゆる生命体の生命維持活動に欠かせない元素であるリンは、肥料を中心として人間生活に欠かせない存在でありながら、近年はその供給源となるリン鉱石の世界的な枯渇が懸念されている。本研究では、リン資源の循環プロセス構築のための手法として、主要な排出ルートである下水からリンを簡素な装置・プロセスで回収・再利用できる技術を提案し、かつその可能性を検証することを目的とした。具体的には、リンの消費用途の大半を占める肥料として再利用できるようなリン回収技術の開発を目標とし、これまでのリン回収技術において大きな課題とされてきた回収および再利用に係る負荷を可能な限り低減できる簡素な手法として層状複水酸化物(LDH)を用いた新規吸着材による回収法を提案した。本研究では、Ca-Fe 系 LDH が従来の LDH と比べて大きいリン吸着容量を示し、それが Ca-Fe 系 LDH に特有の吸着原理によるものであることを結晶学的考察とともに明らかにした。さらに、Ca-Fe 系 LDH の下水への適用可能性、さらには回収後の肥料としての利用可能性を総合的に評価し、良好な結果を得た。また、本研究を支える反応原理でもある晶析法の実用性を踏まえてリン回収技術の経済性を評価し、実用化に向けた課題を明らかにした。

以下、本研究で得られた成果を要約して示す。

第 1 章では、従来のリン除去技術およびリン回収技術を整理した上で、全国の多くを占める小規模下水処理場のような施設においても導入を検討できるようなリンの効率的な回収・再利用技術に求められる条件を抽出した。具体的には、①簡素な回収装置・システムである、②回収量が少量であっても再利用を含めたフローが実現しやすい、③肥料としての再利用が容易である、④りん酸質肥料に求められる条件を満たしている（く溶性りん酸 15.0%以上）、の 4 項目である。さらに、肥料取締法の現状を踏まえた上で、これらの条件を同時に満たすリン回収法として、LDH を利用した吸着材を用いる手法を提案した。

第 2 章では、LDH による吸着材を用いる手法の妥当性を考察した。ここではまず、LDH が、①合成が容易である、②原材料が安価である、③特性を制御しやすい、④肥料に含まれる原料で合成することができる、の 4 つの特徴を備えていることを示した。さらには、LDH 全般の特性を整理した上で、肥料前駆体として LDH を合成してリン回収後はそのまま肥料として用いる、とする手法が原理的にリン回収・再利用コストを最小化できる可能性を指摘した。

第 3 章では、Ca-Fe 系 LDH の高いリン吸着容量を示し、それが従来の LDH とは異なる特異な吸着原理によるものであることを明らかにした。具体的には、組成比が $Ca/Fe < 1$ に

においては Langmuir 型の吸着を示すが、 $\text{Ca/Fe} > 1$ においては通常の吸着に加えて LDH の崩壊を伴いながら溶出した Ca^{2+} とリン酸イオンとの反応によるヒドロキシアパタイト形成が生じ、これがイオン交換型の LDH と比較して特異的に大きなリン除去量をもたらす原因となる。また、 Ca/Fe 比が大きくなるほど異相の含有比率が高くなるとともに OH 基量が増大する傾向があり、OH 基量の増大に伴って pH も上昇する。その結果、吸着材の表面など反応場において過飽和状態となり、LDH を結晶核とした晶析ないしは凝集反応が起こる。Langmuir 型吸着と溶出 Ca^{2+} との反応による非 Langmuir 型吸着の比率はおよそ 25 : 75 である。

第 4 章では、特異な化学的特性を持つ Ca-Fe 系 LDH について結晶学的観点から Mg-Al 系など一般的な LDH との差異も含めて考察した。本章において、Ca-Fe 系 LDH は他の LDH より結晶性が高く、 Ca/Fe によるブルーサイト層の元素配列は Mg/Al のそれと比較してより高い規則性を有している可能性が見出された。特に、(006)におけるピーク分裂は、a-b 面における超格子構造によるものと考えられる。これらの結果は Ca と LDH 構造形成における強い相関の存在を示唆しており、ブルーサイト層における Ca は、他のカチオンよりも LDH の規則構造の形成に対する強い影響因子となっている可能性が見出された。TEM による LDH 層状構造の直接観測においても、これらの結果を支持する結果が得られた。

第 5 章では、まず Ca-Fe 系 LDH における下水への適用可能性について、実下水を用いた試験も含めて基礎的な性能評価を行った。Ca-Fe 系 LDH のリン吸着におけるイオン選択性は Mg-Al 系 LDH よりも優れており、かつ晶析法よりも反応時間を短くできる可能性が見出されるなど、概ね Ca-Fe 系 LDH の有効性を示す結果が得られたが、炭酸イオン共存下における pH 緩衝作用による吸着量の低下が見られた。

流れ環境を模擬した試験液の入れ替え試験において、試験液入れ替え後も吸着量は増加した。このことから、Ca 溶出は段階的に進行し、吸着反応は一定時間継続することが分かった。これは、実下水を用いた評価においても同様であることを確認した。さらに、Mg 置換による LDH 組成の 3 元化により、初期段階における Ca 溶出量を低減できることを見出した。また、2 元系組成に比べて単位 Ca 溶出量当たりのリン吸着量に改善が見られ、Ca 溶出量の制御が効率的な吸着反応に繋がることを示した。

Ca-Fe 系 LDH の肥料利用にあたっての信頼性を、く溶性および重金属の影響度の観点から評価した。LDH により回収されたリンはその 100%が肥料に求められる形態であるく溶性であることを明らかにした。重金属付着の影響を評価した試験においては、下水汚泥肥料で規制値がある 6 元素のうち、Cd、Hg、CN は吸着されにくい傾向があった。一方で、As は吸着され易い傾向が示唆されたが、実下水による評価では全ての対象元素で規制値を大きく下回り、LDH への有意な吸着は見られなかった。以上の結果は、Ca-Fe 系 LDH における下水適用および肥料利用に対する高いポテンシャルを示すものである。

第 6 章では、Ca-Fe 系 LDH を用いたリン回収技術を晶析法の一つと位置付け、下水処理プロセスに組み込んだ場合における経済性を総合的に評価し、本法の実用化に向けた主要

因子について考察した。その結果、返流水および脱水ろ液からのリン回収において、回収物の肥料売却価格を数 10~100(円/kg)と想定した場合、返流水では経済性はそもそも成り立たないが、脱水ろ液では国庫補助なし条件でも処理量 50,000(m³/日)で経済性が成り立つ可能性が見出された。また、建設費の削減が経済性の改善に対する大きな影響因子となっており、維持管理費の削減よりも効果が大きいことが分かった。よって、建設費の削減すなわち回収装置の小型化が経済性確保のための最重要課題であると言える。建設費を半減した場合は、脱水ろ液において国庫補助あり条件で処理量 5,000(m³/日)でも経済性が成り立つ可能性があり、維持管理費も合わせて半減されると返流水でも経済性が担保できる可能性があることを明らかにした。

以上をもって、Ca-Fe 系 LDH 吸着材が「下水からリンを回収しそのまま肥料として利用する」というコンセプトに対して、吸着材としての性能と下水適用ならびに肥料利用に対する適合性がともに高いポテンシャルを有していることを明らかにした。また、その高い吸着性能は一般的な LDH とは異なる特異な吸着原理によるものであることを見出し、結晶学的考察も含めて材料科学的な見地においても有意義な知見を得た。さらに、本技術の反応原理でもある晶析法としての経済性の評価を通して実用化への指針を示した。これらの検討を通して、Ca-Fe 系 LDH 吸着材を用いたリン回収技術は、本研究が目標とした効率的なリン回収・再利用技術に求められる 4 条件（①簡素な回収装置・システムである、②回収量が少量であっても再利用を含めたフローが実現しやすい、③肥料としての再利用が容易である、④りん酸質肥料に求められる条件を満たしている）を満たす有効な手法であると結論する。

なお、本研究では下水をリンの回収対象として検討を行ったが、言うまでもなくリンを含む排水は下水だけではない。産業系排水の中には食品工場排水など下水よりも大幅にリン濃度が高く、かつ重金属などの阻害物質を含まないものも数多く存在する。自然界においても、湖沼などの閉鎖性水域の中にはリン濃度が高い例があり、これらは条件的に下水よりもより効率的な回収対象となる。もっとも、いずれが対象であっても濃度、処理量、阻害物質などの条件は様々であり、汎用性の観点からは技術およびプロセスが簡素であることが重要である。その点で、Ca-Fe 系 LDH という材料のみならず本研究における設計指針自体が、リン回収・再利用技術を検討する上で一定の示唆を与えるものと考えられる。